

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/103033 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/304

317-0061 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06769

(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 29 日 (29.05.2003)

(74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-161327 2002 年 6 月 3 日 (03.06.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 倉田 靖 (KURATA, Yasushi) [JP/JP]; 〒317-0061 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 上方 康雄 (KAMIGATA, Yasuo) [JP/JP]; 〒317-0061 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 安西 創 (ANZAI, Sou) [JP/JP]; 〒317-0061 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 寺崎 裕樹 (TERAZAKI, Hiroki) [JP/JP]; 〒

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLISHING FLUID AND METHOD OF POLISHING

(54) 発明の名称: 研磨液及び研磨方法

(57) Abstract: A polishing fluid which comprises an oxidizing agent for metals, anticorrosive for metals, metal oxide-dissolving agent, and water, wherein the metal oxide-dissolving agent comprises at least one member selected among acids having a dissociation constant (pKa) for the first dissociable acidic group of 3.5 or larger, ammonium salts of the acids, and organic esters of the acids, the pH of the polishing fluid is 3 to 4, and the concentration of the oxidizing agent for metals is 0.01 to 3 wt.%. By using the polishing fluid, which has a low abrasive grain concentration and a low metal anticorrosive concentration, in a wiring step for semiconductor devices, the conductor constituting a barrier layer can be polished at a high rate.

(57) 要約: 研磨液は、金属の酸化剤、金属防食剤、酸化金属溶解剤及び水を含有し、前記酸化金属溶解剤が、第1解離可能酸性基の解離定数 (pKa) が3.5以上の酸、前記酸のアンモニウム塩及び前記酸の有機酸エステルから選ばれた1種以上であり、研磨液のpHが3~4であり、かつ金属の酸化剤の濃度が0.01~3重量%である。低砥粒濃度、低金属防食剤濃度の前記研磨液を用いることにより、半導体デバイスの配線形成工程において、バリア層に用いられる導体を高い研磨速度で研磨できる。

WO 03/103033 A1

## 明 細 書

## 研磨液及び研磨方法

## 5 技術分野

本発明は、研磨液、特に半導体デバイスの配線形成工程の研磨に使用される研磨液及びその研磨液を用いた研磨方法に関する。

## 背景技術

10 近年、半導体集積回路（以下、LSIと記す。）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（ケミカルメカニカルポリッシング、以下、CMPと記す。）技術もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形  
15 成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号公報に開示されている。

また、最近はLSIを高性能化するために、配線材料として銅及び銅合金の利用が主に試みられている。しかし、銅及び銅合金は、従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅或いは銅合金薄膜を堆積して埋め込み、次いで溝部以外の銅或いは銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば日本特開平2-278822  
20 号公報に開示されている。

銅及び銅合金等の金属CMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金

属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下、研磨圧力と記す。）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

5 C M P に用いられる金属用研磨液は、一般には金属の酸化剤及び固体砥粒からなり、必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、金属防食剤が添加される。まず酸化剤によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあ  
10 まり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、C M P の進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌の第 1 3 8 巻 1 1 号（1 9 9 1 年発行）の 3 4 6 0 ～ 3 4 6 4 頁に開示されている。

15 C M P による研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解（以下、エッチングと記す。）させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであるためと解釈できる。酸化金属溶解剤の添加により C M P による  
20 研磨速度は向上する。しかし、一方、凹部の金属膜表面の酸化層もエッチングされて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまう。このため研磨後に埋め込まれた金属配線の表面中央部分が皿のように窪む現象（以下、ディッシ  
25 ングと記す。）が発生し、平坦化効果が損なわれる。

これを防ぐためにさらに金属表面に対する金属防食剤が添加される。金属防食剤は金属膜表面の酸化層上に保護膜を形成し、

酸化層の研磨液中への溶解を防止するものである。この保護膜は固体砥粒により容易に削り取ることが可能で、CMPによる研磨速度を低下させないことが望まれる。

銅及び銅合金のディッシングや研磨中の腐蝕を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及び金属防食剤としてBTA（ベンゾトリアゾール）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は、例えば日本特開平8-83780号公報に記載されている。

銅及び銅合金のダマシン配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化珪素膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるシニングが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化珪素膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化珪素の研磨速度を抑制することにより、研磨液のpHを酸化金属溶解剤の第1解離可能酸性基の解離定数 $pK_a - 0.5$ よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば日本特許公報第2819196号に記載されている。

一方、銅或いは銅合金等の配線部用金属の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止や密着性向上のためのバリア層として、例えばタンタルや、タンタル合金、窒化タンタル、その他タンタルの化合物（以下、タンタル類という。）等の導体層が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これら

のバリア層の導体は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅或いは銅合金用の研磨材料を組み合わせた研磨液を使用しても十分な研磨速度が得られず、かつ平坦性が悪くなる場合が多い。そこで、配線部用金属を研磨する第1工程と、バリア層の導体を  
5 研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

バリア層として一般に用いられる導体、例えば上記タンタル類、チタンおよびその化合物、タングステン及びその化合物等は、化学的に安定でエッチングが難しく、硬度が高いために機械的な研磨も銅及び銅合金ほど容易ではない。そこで、砥粒の硬度を上げ  
10 た場合には、銅或いは銅合金に研磨キズが発生して電気特性不良の原因になったり、また、砥粒の粒子濃度を高くした場合には、二酸化珪素膜の研磨速度が大きくなってしまいシニングが発生したりするという問題があった。

第2工程であるバリア層のCMPでは、銅または銅合金埋め込  
15 み配線部のディッシングを防止する必要がある、銅または銅合金の研磨速度及びエッチング速度を抑制するために、研磨液のpHを小さくすることはマイナス効果であると考えられていた。一方、バリア層研磨に有効な研磨液として、バリア層導体として用いられるタンタル類の研磨を、低pH領域かつ低酸化剤濃度領域で容  
20 易に進行するように、研磨液のpHと酸化剤濃度の調整により、研磨液pHが3以下であり、酸化剤の濃度が0.01～3.0重量%であることを特徴とする研磨液が提案されている。(例えば、国際公開番号WO01/013417参照。)

しかし、上記で提案された研磨液は、銅及び銅合金等の配線用  
25 金属のエッチング速度及び研磨速度と比較して、バリア層研磨速度が充分ではなかった。また、酸化された被研磨面表面に異物状のものが生じる状態(以下、腐蝕という。)が、金属表面、特に

銅及び銅合金等の配線用金属に発生しやすいという問題点があった。

本発明は、上記提案に対して、 $pH$ が3以上の領域でも、上記バリア層に使用される導体の高い研磨速度が得られることを見出したことによる。その際、 $pH$ 調整のために使用する酸化金属溶解剤の種類としては、第1解離可能酸性基の $pK_a$ が3.5以上の酸及びアンモニウム塩が有効であることもわかった。

本発明における $pH$ が3以上の領域では、銅及び銅合金等の配線用金属と、バリア層に使用される導体との腐蝕作用がいずれも小さいために、金属配線部の腐蝕が発生しにくく、より信頼性の高いLSI配線を形成することが可能である。加えて、 $pH$ が3以上の領域では、バリア層研磨速度と比較して、配線部金属のエッチング速度及び研磨速度を充分小さくすることができるので、ディッシングやシニングの低減に有効である。また、金属表面に対する金属防食剤の濃度の低減も可能である。

本発明は、低砥粒濃度においてバリア層に使用される導体の高い研磨速度を実現し、かつ、銅及び銅合金等の配線用金属のエッチング作用を抑制して金属配線のディッシング、シニングを低減することにより、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする研磨液とその研磨液を用いた研磨方法を提供するものである。

#### 発明の開示

本発明の研磨液は、以下の研磨液及び研磨方法に関する。

すなわち、本発明は、(1)金属の酸化剤、金属表面に対する金属防食剤、酸化金属溶解剤及び水を含む研磨液であり、酸化金属溶解剤が、第1解離可能酸性基の解離定数( $pK_a$ )が3.

5 以上の酸、前記酸のアンモニウム塩及び前記酸の有機酸エステルから選ばれた1種以上であり、研磨液のpHが3～4であり、かつ酸化剤の濃度が0.01～3重量%であることを特徴とする研磨液に関する。

5 (2) また、本発明は、上記酸化剤の濃度が0.01～1.5重量%である上記(1)記載の研磨液に関する。

(3) 本発明は、上記酸化金属溶解剤が、有機酸である上記(1)または(2)記載の研磨液に関する。

10 (4) 本発明は、上記酸化金属溶解剤が、乳酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、安息香酸、キナルジン酸、酪酸、吉草酸から選ばれた少なくとも1種である上記(3)記載の研磨液に関する。

15 (5) 本発明は、上記金属防食剤が、ベンゾトリアゾール以外のトリアゾール骨格を有する化合物、ピリミジン骨格を有する化合物、イミダゾール骨格を有する化合物、グアニジン骨格を有する化合物、チアゾール骨格を有する化合物、ピラゾール骨格を有する化合物及びベンゾトリアゾールから選ばれる1種あるいは2種類以上である上記(1)～(4)のいずれか記載の研磨液に関する。

20 (6) 本発明は、金属の酸化剤が、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、硝酸第二鉄、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種である上記(1)～(5)のいずれか記載の研磨液に関する。

25 (7) 本発明は、上記研磨液が、砥粒を含有する上記(1)～(6)のいずれか記載の研磨液に関する。

(8) 本発明は、上記砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニアより選ばれた少なくとも1種で

ある上記（７）記載の研磨液に関する。

（９）本発明は、上記砥粒が、平均粒径 100 nm 以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナである上記（７）または（８）記載の研磨液に関する。

5      （１０）本発明は、上記研磨液が水溶性高分子化合物を含有する上記（１）～（９）のいずれか記載の研磨液に関する。

（１１）本発明は、水溶性高分子化合物が、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる  
10 群から選ばれた少なくとも１種である上記（１０）記載の研磨液に関する。

また、本発明は、（１２）表面が凹部および凸部からなる層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜を表面に沿って被覆するバリア導体層と、前記凹部を充填してバリア導体層を被覆する導電性物質層と  
15 を有する基体の、導電性物質層を研磨して前記凸部のバリア導体層を露出させる第１の研磨工程と、少なくともバリア導体層および凹部の導電性物質層を上記（１）～（１１）のいずれか記載の研磨液を供給しながら化学機械研磨して凸部の層間絶縁膜を露出させる第２の研磨工程とを含むことを特徴とする研磨方法に  
20 関する。

本発明は、（１３）バリア導体層が、前記層間絶縁膜へ前記導電性物質が拡散するのを防ぐバリア層であって、導電性物質が銅及び銅合金の少なくとも一方である上記（１２）記載の研磨方法に関する。

25      本発明は、（１４）バリア導体層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、チタン、窒化チタン、チタン合金、タングステン、窒化タングステン、タングステン合金のうちから選ばれる１種か



らなる単層または２種以上からなる積層である上記（１２）または（１３）記載の研磨方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

５ 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の研磨液は、主要構成成分として、金属の酸化剤、金属表面に対する金属防食剤、酸化金属溶解剤、及び水を含む。

以下、研磨液により研磨されるバリア層に用いられる導体の組成がタンタル類の場合、また、配線用金属組成が銅または銅合金である場合について説明するが、他の通常用いられる組成、例えば導体がチタン、窒化チタン、チタン合金等のチタン化合物、タングステン、窒化タングステン、タングステン合金等のタングステン化合物等の場合や、配線用金属が銅の酸化物、銅合金の酸化物、タングステン、タングステン合金、銀、金等の場合も同様である。

本発明の研磨液における金属の酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、硝酸第二鉄、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。これらは１種類単独で、もしくは２種類以上混合して用いることができる。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化合物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含むガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

本発明における金属の酸化剤の濃度は、研磨液中 ０．０１～３

重量%であることが必要であり、0.01～1.5重量%であることがより好ましく、0.1～1.0重量%であることが最も好ましい。酸化剤の濃度が0.01重量%未満では、添加の効果が少なく、十分なタンタル類の研磨速度が得られず、一方、3重量%より多い場合、銅及び銅合金等の金属のエッチング速度が大きくなるために腐蝕の問題が発生し易く、タンタル類の研磨速度も小さくなる傾向がある。

一般にpHが低い場合には、銅及び銅合金膜のエッチング速度が大きく、エッチングの金属防食剤による抑制は困難である。しかし、本発明では、酸化剤の濃度が十分低いため、エッチングの金属防食剤による抑制が可能である。

本発明における酸化金属溶解剤は、第1解離可能酸性基の解離定数(pKa)が3.5以上の酸、前記酸のアンモニウム塩及び前記酸の有機酸エステルから選ばれた1種以上であり、水溶性のものであれば、特に制限はないが、金属のエッチング特性の点で有機酸が好ましく、有機酸としては、例えば乳酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、安息香酸、キナルジン酸、酪酸、吉草酸、サリチル酸、グリセリン酸、ピメリン酸等が挙げられる。中でも乳酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、安息香酸、キナルジン酸、酪酸、吉草酸等が好ましい。また、これら酸のアンモニウム塩及びこれらの有機酸エステル等も挙げられる。実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で、2種以上の酸、アンモニウム塩あるいは有機酸エステルを併用することも有効である。

有機酸エステルは、メチルエステル、エチルエステル、1-プロピルエステル、2-プロピルエステル、1-ブチルエステル、2-ブチルエステル、3-ブチルエステル、tert-ブチルエ

ステル等のアルキルエステルが挙げられ、メチルエステル、エチルエステル、1-プロピルエステル、2-プロピルエステルがより好ましい。

上記第1解離可能酸性基の解離定数(pKa)が3.5以上の酸、  
5 そのアンモニウム塩あるいはその酸の有機酸エステルを使用することにより、研磨液のpHが3~4の領域でも実用的なタンタル類の研磨速度が得られる。

本発明の研磨液のpHは3~4である必要があり、タンタル類のより高い研磨速度を得るためには、pHは3~3.75の範囲  
10 であることが好ましく、pHは3~3.5がより好ましい。タンタル類の研磨速度と比較して銅及び銅合金等の金属のエッチング速度を抑制するためには、pH3~4の範囲は、pH3未満の領域よりも優れた特性が得られる。また、pHが4より大きい領域は、エッチング作用の抑制には非常に有効であるが、実用的な  
15 タンタル類の研磨速度が得られない。

酸化金属溶解剤の濃度等により、pHが4よりも高くなると、過酸化水素水等の酸化剤の分解が促進され、タンタル類の膜表面に、一次酸化層よりも研磨されにくい二次酸化層が形成されるために研磨速度が低下しやすい。

20 本発明の研磨液のpHは、酸の添加量により調整することができる。またアンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ成分の添加によっても調整可能である。

本発明の研磨液のpHは、pHメータ(例えば、横河電機株式会社製のModel pH81)で測定した。標準緩衝液(フタル酸塩pH緩衝液pH:4.21(25℃)、中性りん酸塩pH緩衝液pH6.86(25℃))を用いて、2点校正した後、電極を研磨

液に入れて、2分以上経過して安定した後の値を測定した。

本発明における金属防食剤は、金属膜表面の酸化層上に保護膜を形成し、酸化層の研磨液中への溶解を防止するものであれば、特に制限はない。好ましくは、ベンゾトリアゾールを除くトリアゾール骨格を有する化合物、ピリミジン骨格を有する化合物、イミダゾール骨格を有する化合物、グアニジン骨格を有する化合物、チアゾール骨格を有する化合物、ピラゾール骨格を有する化合物及びベンゾトリアゾール（BTA）のうちから1種以上が選ばれる。これらから2種類以上を併用することも有効である。

トリアゾール骨格を有する化合物としては、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル（-1H-）ベンゾトリアゾール、4-カルボキシル（-1H-）ベンゾトリアゾールメチルエステル、4-カルボキシル（-1H-）ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル（-1H-）ベンゾトリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル][1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル][2-エチルヘキシル]アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸、3-アミノトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール等を例示することができる。その中でも、研磨速度とエッチング速度の点で、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-4H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾ

トリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾールがより好ましい。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上混合して用いることができる。

イミダゾール骨格を有する化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-アミノイミダゾール等を例示することができる。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上混合して用いることができる。

ピリミジン骨格を有する化合物としては、ピリミジン、1,2,4-トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン、1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジン、1,3-ジフェニル-ピリミジン-2,4,6-トリオン、1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、2,4,5,6-テトラアミノピリミジンスルファート、2,4,5-トリヒドロキシピリミジン、2,4,6-トリアミノピリミジン、2,4,6-トリクロロピリミジン、2,4,6-トリメトキシピリミジン、2,4,6-トリフェニルピリミジン、2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシルピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、2-アセトアミドピリミジン、2-アミノピリミジン、2-メチル-5,7-ジフェニル-(1,2,4)トリアゾロ(1,5-a)ピリミジン、2-メチルスルファニリル-5,7-ジフェニル-(1,2,4)トリアゾロ(1,5-a)ピリミジン、2-メチルスルファニリル-5,7-ジフェニル-4,7-ジヒドロ-(1,2,4)トリアゾロ(1,5-a)ピリミジン、4-アミノピラゾロ[3,4-d]ピリミジン等が挙げられる。特に、研磨速度、エッチング速度の点から4-アミノピラゾロ[3,4-d]ピリミジン、1,2,4-トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン、2-メチル-5,7-ジフェニル-(1,2,4)トリアゾロ(1,5-a)ピリミジン、2-メチルスルファニリ

ル-5,7-ジフェニル-(1,2,4)トリアゾロ(1,5-a)ピリミジンが好ましい。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上混合して用いることができる。

5      グアニジン骨格を有する化合物としては、1,3-ジフェニル  
グアニジン、1-メチル-3-ニトログアニジン等を例示することが  
できる。また、チアゾール骨格を有する化合物は、2-メルカ  
プトベンゾチアゾール等を例示できる。これらはそれぞれ1種類  
単独で、もしくは2種類以上混合して用いることができる。

10      本発明の研磨液は、砥粒を含有しても良く、砥粒を含有するこ  
とにより、タンタル類の研磨速度を向上させることができる。ま  
た、LSI等の銅または銅合金配線の絶縁膜層として二酸化珪素  
膜が用いられるが、この場合バリア層であるタンタル類の研磨に  
引き続き、本発明の研磨液で二酸化珪素膜を研磨する場合には、  
砥粒を含有するのが好ましい。

15      本発明における砥粒としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、  
セリア、チタニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリ  
スチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のい  
ずれでもよいが、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコ  
ニア、ゲルマニアから選ばれた1種以上であるのが好ましい。さら  
20      に、研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨  
傷（スクラッチ）の発生数の少ない、平均粒径が150nm以下  
のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましい。ここで、  
平均粒径は、バリア層の研磨速度がより大きくなる100nm以  
下がより好ましく、70nm以下が最も好ましい。コロイダルシ  
25      リカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウム  
のイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミ  
ナは硝酸アルミニウムの加水分解による製造方法が知られてい

る。

本発明における砥粒の粒径は、光回折散乱式粒度分布計（例えば、COULTER Electronics 社製の商品名 COULTER N4 SD）で測定した。粒度分布計（COULTER N4 SD）の測定条件は、測定温度 20℃、溶媒屈折率 1.333（水）、粒子屈折率 Unknown（設定）、溶媒粘度 1.005 cP（水）、Run Time 200 sec、レーザー入射角 90°、Intensity（散乱強度、濁度に相当）が  $5 \times 10^4$  ～  $4 \times 10^5$  の範囲に入るように、 $4 \times 10^5$  よりも高い場合には水で希釈して測定した。

10 本発明の研磨液は、水溶性高分子化合物を含有しても良い。本発明における水溶性高分子化合物としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリルアミド等が例示されるカルボキシル基を持つモノマを基本構成単位とするポリマ；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が例示されるビニル基を持つモノマを基本構成単位とするポリマから 1 種以上選ばれるのが好適である。特に、ポリアクリル酸及びその塩、ポリメタクリル酸及びその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種であるのが好ましい。

但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基体がガラス基板等である場合はその限りではない。

これらの水溶性高分子化合物を添加することにより、金属防食剤によるエッチング抑止効果によりディッシング特性を向上さ

せることができる。

本発明における金属防食剤の配合量は、研磨液の総重量に対して 0.001～5.0 重量%とすることが好ましく、0.01～1.0 重量%とすることがより好ましく、0.01～0.5 重量%  
5 とすることが特に好ましい。この配合量が 0.001 重量%未満では、金属のエッチングの抑制が困難となる傾向があり、5 重量%を超えて含有しても、効果に違いが見られなく、金属防食剤が再溶出しやすいという問題が発生することがある。

本発明における酸化金属溶解剤の配合量は、研磨液の総重量に  
10 対して 0.001～10.0 重量%とすることが好ましく、0.01～5.0 重量%とすることがより好ましく、0.01～2.0 重量%とすることが特に好ましい。この配合量が 0.001 重量%未満では、所定の pH 値にすることが難しく、pH が高いと研磨速度が低下する傾向にあり、10.0 重量%を超えると、pH が低下するとともにエッチング速度が大きくなり、金属配線の腐蝕が問題になる傾向がある。  
15

なお、水の配合量は残部でよく、含有されていれば特に制限はない。また、水溶性高分子化合物及び砥粒は、前述したように任意成分である。

20 水溶性高分子化合物を配合する場合、水溶性高分子化合物の配合量は、研磨液の総重量に対して、0.001～0.5 重量%とすることが好ましく、0.01～0.2 重量%とすることがより好ましい。この配合量が 0.001 重量%未満では、エッチング抑制において金属防食剤との併用効果が現れない傾向があり、0.  
25 5 重量%を超えると、CMP による研磨速度が低下する傾向がある。

水溶性高分子化合物の重量平均分子量は 500 以上とするこ



とが好ましく、重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下が好ましい。重量平均分子量が500未満では、タンタル類の研磨速度が低下しやすい傾向がある。銅及び銅合金のエッチングの点では、重量平均分子量が  
5 小さく、疎水基を有する高分子化合物との共重合体が有効である。

砥粒を配合する場合、砥粒の濃度は、研磨液総重量に対し、0.01～20.0重量%が好ましく、0.05～15.0重量%がより好ましく、0.1～8.0重量%が最も好ましい。砥粒濃度が0.01重量%未満では、砥粒を添加する効果がなく、20.0重量%を超えて添加すると、砥粒が凝集しやすくなるだけでなく、研磨速度に差が見られないためである。  
10

本発明の研磨液は、研磨液の総重量に対する酸化剤の濃度が0.15重量%付近でタンタル類の研磨速度が極大になる。酸化剤によりタンタル類の膜表面に、機械的に研磨されやすい一次酸化層  
15 が形成され、高い研磨速度が得られる。

一方、本発明における酸化剤の濃度が3重量%より大きいと、銅及び銅合金等の金属のエッチング速度が大きくなるためにディッシング等が発生し易くなるだけでなく、タンタル類の膜表面に、一次酸化層よりも研磨されにくい二次酸化層が形成されるために研磨速度が低下する。酸化剤の濃度が0.01重量%より小さいと、酸化層が充分形成されないために研磨速度が小さくなり、タンタル類の膜の剥離等が発生することもある。  
20

本発明の研磨液は、上述した材料の他に界面活性剤等の分散剤、pH緩衝剤、ピクトリアピュアブルー等の染料、フタロシアニン  
25 グリーン等の顔料等の着色剤、メタノール、エチレングリコール等の有機溶媒などを必要に応じて適宜含有してもよい。

以上のような本発明の研磨液を、例えば半導体デバイスにおけ

る金属配線層の形成に適用して、導電性物質層と、バリア層となる導体層と、層間絶縁膜との化学機械研磨（CMP）に使用することができる。

すなわち、本発明の研磨方法は、表面が凹部および凸部からなる層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜を表面に沿って被覆するバリア導体層（以下、バリア層という。）と、前記凹部を充填してバリア層を被覆する導電性物質層とを有する基体の、導電性物質層を研磨して前記凸部のバリア層を露出させる第1の研磨工程と、少なくともバリア層および凹部の導電性物質層を前記本発明の研磨液を供給しながら化学機械研磨して凸部の層間絶縁膜を露出させる第2の研磨工程とを含む。

導電性物質としては、銅、銅合金、銅の酸化物、銅合金の酸化物、タングステン、タングステン合金、銀、金等の、金属が主成分の物質が挙げられ、銅、銅合金、銅の酸化物、銅合金の酸化物等の銅が主成分である導電性物質が好ましく、銅と銅合金との少なくとも一方であるのがより好ましい。導電性物質層として公知のスパッタ法、メッキ法により前記物質を成膜した膜を使用できる。

本発明を適用するバリア層としては、上記導電性物質、特に銅と銅合金とに対するバリア層であるのが好ましい。バリア層は絶縁膜中への導電性物質拡散防止、および絶縁膜と導電性物質との密着性向上のために形成される。バリア層を形成する導体の組成は、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金等のタンタル化合物、チタン、窒化チタン、チタン合金等のチタン化合物、タングステン、窒化タングステン、タングステン合金等のタングステン化合物等が挙げられ、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、チタン、窒化チタン、チタン合金、タングステン、窒化タングステン、

タングステン合金のうちから選ばれるのが好ましい。バリア層はこれらの1種からなる単層構造であっても、あるいは2種以上からなる積層構造であってもよい。

層間絶縁膜としては、シリコン系被膜や有機ポリマ膜が挙げられる。シリコン系被膜としては、二酸化ケイ素、フルオロシリケートガラス、トリメチルシランやジメトキシジメチルシランを出発原料として得られるオルガノシリケートガラス、シリコンオキシナイトライド、水素化シルセスキオキサン等のシリカ系被膜や、シリコンカーバイド及びシリコンナイトライドが挙げられる。また、有機ポリマ膜としては、全芳香族系低誘電率層間絶縁膜が挙げられる。特に、オルガノシリケートガラスが好ましい。これらの膜は、CVD法、スピンコート法、ディップコート法、またはスプレー法によって成膜される。

本発明の研磨方法において、研磨用装置としては、例えば研磨布（研磨パッド）により研磨する場合、被研磨面を有する基体を保持するためのホルダーと、研磨布を貼り付けることができ、回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある研磨定盤とを有する一般的な研磨装置が使用できる。

研磨定盤上の研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布には研磨液が溜まる様な溝加工を施すことが好ましい。

研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基体が飛び出さない様に200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨面を有する基体を研磨布へ押しつける研磨圧力（加工荷重）は、1kPa～100kPaであることが好ましく、研磨速度の被研磨面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、5kPa～50kPaであることがより好ましい。研磨している間、研磨布と被

研磨面との間には本発明の研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。

具体的には、研磨定盤の研磨布上に研磨液を供給しながら、基  
5 体の被研磨面を研磨布に押圧した状態で研磨布と基体とを相対的に動かして被研磨面を研磨することができる。相対的に動かすには、研磨定盤を回転させる他に、ホルダーを回転や揺動させて研磨しても良い。また、研磨定盤を遊星回転させる研磨方法、ベルト状の研磨布を長尺方向の一方向に直線状に動かす研磨方法  
10 等が挙げられる。なお、ホルダーは固定、回転、揺動のいずれの状態でも良い。これらの研磨方法は、研磨布と基体とを相対的に動かすのであれば、被研磨面や研磨装置により適宜選択できる。

研磨終了後の基体は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて基体上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させる  
15 ことが好ましい。

以下、本発明の研磨方法の実施態様を、半導体デバイスにおける配線層の形成に沿って説明する。

まず、シリコンの基板上に二酸化ケイ素等の層間絶縁膜を積層する。次いで、レジスト層形成、エッチング等の公知の手段によ  
20 って、層間絶縁膜表面に所定パターンの凹部（基板露出部）を形成して凸部と凹部とを有する層間絶縁膜とする。この層間絶縁膜上に、表面の凸凹に沿って層間絶縁膜を被覆するタンタル等のバリア層を蒸着またはCVD等により成膜する。さらに、前記凹部を充填するようにバリア層を被覆する銅等の導電性物質層を蒸  
25 着、めっきまたはCVD等により形成する。層間絶縁膜、バリア層および導電性物質の形成厚さは、一般に、それぞれ0.01～2.0  $\mu\text{m}$ 、1～100 nm、0.01～2.5  $\mu\text{m}$ 程度が好ま

しい。

次に、この半導体基板の表面の導電性物質層を、例えば前記導電性物質／バリア層の研磨速度比が十分大きい前記導電性物質用の研磨液を用いて、CMPにより研磨する（第1の研磨工程）。

5 これにより、基板上の凸部のバリア層が表面に露出し、凹部に前記導電性物質層が残された所望の配線パターンが得られる。この得られたパターン面を、本発明の研磨液を使用する本発明の研磨方法における第2の研磨工程用の被研磨面として、研磨することができる。

10 第2の研磨工程では、導電性物質、バリア層および層間絶縁膜を研磨できる本発明の研磨液を使用して、化学機械研磨により、少なくとも、前記露出しているバリア層および凹部の導電性物質を研磨する。凸部のバリア層の下層間絶縁膜が全て露出し、凹部に配線層となる前記導電性物質層が残され、凸部と凹部との境界にバリア層の断面が露出した所望のパターンが得られた時点で研磨を終了する。研磨終了時のより優れた平坦性を確保するために、さらに、オーバー研磨（例えば、第2の研磨工程で所望のパターンを得られるまでの時間が100秒の場合、この100秒の研磨に加えて50秒追加して研磨することをオーバー研磨50%という。）して凸部の層間絶縁膜の一部を含む深さまで研磨しても良い。

25 このようにして形成された銅等の金属配線の上に、さらに、層間絶縁膜および第2層目の金属配線を形成し、その配線間および配線上に再度層間絶縁膜を形成後、同様に研磨して半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の配線層数を有する半導体デバイスを製造することができる。

## 実施例

以下、実施例により本発明を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

### 5 (実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 3)

#### [研磨液の作製方法]

研磨液総重量に対し、平均粒径 70 nm のコロイダルシリカ砥粒を 3.0 重量%、過酸化水素水（試薬特級、30% 水溶液）を 1.0 重量%、金属防食剤として BTA（ベンゾトリアゾール）  
10 及び表 1 に示す酸化金属溶解剤を表 1 に示す濃度（単位：重量%）で、及び純水を総量 100 重量%になるように配合し、さらに表 1 に規定する pH になるようにアンモニア水（25%）を添加して調整して実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 3 で用いる研磨液を作製した。

15 上記で作製した各研磨液を使用して下記の条件で研磨基体を化学機械研磨した。

#### [研磨基体]

基体（A）：パターン無し 5 インチ（12.5 cm）径シリコン基板

20 (a) 厚さ 200 nm のタンタル膜を形成したシリコン基板（膜構造：シリコン基板／二酸化珪素膜厚 300 nm／タンタル膜厚 200 nm）

(b) 厚さ 100 nm の窒化タンタル膜を形成したシリコン基板（膜構造：シリコン基板／二酸化珪素膜厚 300 nm／窒化タンタル膜厚 100 nm）  
25

(c) 厚さ 1  $\mu$ m の二酸化珪素膜を形成したシリコン基板（膜構造：シリコン基板／二酸化珪素膜厚 1  $\mu$ m）

(d)厚さ  $1.2\ \mu\text{m}$  の銅膜を形成したシリコン基板（膜構造：シリコン基板／二酸化珪素膜厚  $300\ \text{nm}$ ／バリア層：窒化タンタル膜厚  $25\ \text{nm}$ ／銅膜厚  $1.2\ \mu\text{m}$ ）

5 基体（B）：パターン付5インチ（ $12.5\ \text{cm}$ ）径シリコン基板（深さ  $0.5\ \mu\text{m}$  の溝が形成されたシリコン基板／二酸化珪素膜厚  $300\ \text{nm}$ ／バリア層：窒化タンタル膜厚  $50\ \text{nm}$ ／銅膜厚  $1.2\ \mu\text{m}$ ）

なお、上記基体（B）は、シリコン基板に、配線密度50%で配線幅  $0.35\sim 100\ \mu\text{m}$  の深さ  $0.5\ \mu\text{m}$  の溝を形成して、  
10 公知のプラズマCVD法によって厚さ  $300\ \text{nm}$  の二酸化珪素膜を形成し、公知のスパッタ法によってバリア層として厚さ  $50\ \text{nm}$  の窒化タンタル膜を形成し、同様にスパッタ法により銅膜を  $1.2\ \mu\text{m}$  形成して、公知の熱処理を行って作製したものである。

15 研磨速度及びエッチング速度の評価に使用した上記銅及び導体の比抵抗値としては、銅膜： $1.83\ \mu\Omega\text{cm}$ 、窒化タンタル膜： $263\ \mu\Omega\text{cm}$ 、タンタル膜： $184\ \mu\Omega\text{cm}$ を使用した。

〔研磨条件〕

研磨液供給量： $50\ \text{cc}/\text{分}$

20 研磨装置：デットウェイト式実験用研磨装置（研磨定盤径： $\phi 40\ \text{cm}$ ）

研磨布：発泡ポリウレタン樹脂（ロデール社製型番IC1000）

研磨圧力： $14\ \text{kPa}$

25 基体と研磨定盤との相対速度： $36\ \text{m}/\text{min}$ 、研磨定盤回転速度： $60\ \text{rpm}$

CMP及びエッチング処理前後の膜厚を算出するためのシート抵抗値の測定には、株式会社NAPSON製の抵抗測定計M0

d e l R T - 8 0 を使用した。

[ 研 磨 液 評 価 項 目 ]

(1)エッチング速度：攪拌した本実施例及び比較例の研磨液（室温、25℃、攪拌100rpm）に、銅膜付パターン無し基板を  
5 浸漬し、浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

(2)CMPによる研磨速度：上記基体（A）（パターン無し基体：銅膜付、窒化タンタル膜付、タンタル膜付、二酸化珪素膜付シリコン基板）を上記研磨液で1分間CMPした前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

10 (3)ディッシング量：上記基体（B）表面全面で窒化タンタルのバリア層が露出するまで、日立化成工業株式会社製研磨液商品名HS-4000を使用して銅のCMP研磨を行った（第1の研磨工程）。この研磨液は、窒化タンタルに対する銅の研磨速度比が十分大きく、かつ砥粒を含まない銅用研磨液である。

15 上記第1の研磨工程後に絶縁膜部上にバリア層が露出した状態で100／100μmパターン部で測定したディッシング量は50nmであり、4.5／0.5μmパターン部で測定したディッシング量は20nmであった。引き続き、本実施例及び比較例の研磨液で、絶縁膜部で窒化タンタルがなくなるまで研磨した（第  
20 2の研磨工程）。研磨時間は、パターン無し窒化タンタル基体のCMPで評価した研磨速度換算で、窒化タンタル50nmを研磨する時間＋1分間で行った。

次に触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁膜部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、  
25 絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量（ディッシング量）を求めた。

(4)ディッシング量：上記(3)ディッシング量を評価した基体に形成



されている配線金属部幅  $4.5 \mu\text{m}$ 、絶縁膜部幅  $0.5 \mu\text{m}$  が交互に並んだ総幅  $2.5 \text{mm}$  のストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁膜部の膜減り  
5 量を求めた。

(5)腐蝕：上記(4)シニング量を評価した後の被研磨面を、顕微鏡（オリンパス株式会社製商品名AL-2000）を用いて1000倍で観察して異物状の突起の発生の有無を評価した。

実施例1～5、比較例1～3における評価結果（CMPによる  
10 各種膜の研磨速度、銅のエッチング速度、ディッシング量、シニング量及び腐蝕の有無）を表1に併記する。

(表1)

例 No.		酸化金属 溶解剤	BTA	pH	CMP研磨速度（nm/分）				銅 エ ッ チ ン グ 速 度	デ ィ ッ シ ン グ 量	シ ニ ン グ 量	銅 配 線 腐 蝕
					銅	タン タル	窒化 タン タル	二酸 化 珪 素				
単位		重量%	重量%	—					nm/分	nm	nm	—
実 施 例	1	コハク酸 0.6	0.15	3.13	16.0	45.0	63.5	15.5	0.3	20	30	無 し
	2	乳酸 0.05	0.15	3.05	8.0	24.3	38.0	15.0	0.6	35	30	無 し
	3	アジピン 酸 0.6	0.10	3.23	12.0	35.5	53.5	16.0	0.1	25	25	無 し
	4	グルタル 酸 0.6	0.10	3.18	14.0	39.5	56.5	14.8	0.2	25	25	無 し
	5	グルタル 酸 0.6	0.15	3.55	12.5	29.5	48.5	15.0	0.0	40	30	無 し
比 較 例	1	シュウ酸 0.15	0.2	2.40	33.5	31.5	42.5	15.2	30.0	80	60	有 り
	2	リンゴ酸 0.5	0.2	3.70	17.0	15.0	29.8	14.8	0.2	65	40	無 し
	3	コハク酸 0.6	0.15	4.10	3.5	10.0	19.5	14.5	0.1	55	35	無 し

比較例 1 では、 $pK_a$  の小さい有機酸を使用しており、研磨液の  $pH$  が低いので、銅の研磨速度が大きく、ディッシングやシニングの平坦化特性が悪い。加えて、パターン付基板の研磨では銅配線部に腐蝕が見られた。比較例 2 では、 $pK_a$  が比較的小さい有機酸を使用して、  
5  $pH$  を  $pK_a$  以上に調整したため、タンタル系導体の研磨速度が小さく、平坦化特性も悪い。比較例 3 では、 $pK_a$  が 3.5 以上の酸を使用しているが、 $pH$  を 4 以上に調整したため、タンタル系導体の研磨速度が小さく、平坦化効率も悪い。

一方、実施例 1 ～ 5 では、タンタル系導体の高い研磨速度と良好な  
10 ディッシング及びシニング特性が得られている。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、半導体デバイスの配線形成工程において、低砥粒濃度、低金属防食剤濃度の研磨液によって、バリア層に用いられる導  
15 体の高い研磨速度を実現することができる。また配線用金属のエッチングを抑制して金属配線のディッシング及びシニングの発生を低減し、信頼性の高い金属膜の埋め込み配線パターン形成を可能とする。本発明の研磨液及び研磨方法によれば、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイス及び機器を好適に製造  
20 できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 金属の酸化剤、金属防食剤、酸化金属溶解剤及び水を含有する研磨液であり、酸化金属溶解剤が、第1解離可能酸性基の解離定数( $pK_a$ )が3.5以上の酸、前記酸のアンモニウム塩及び前記酸の有機酸エステルから選ばれた1種以上であり、研磨液の $pH$ が3～4であり、かつ金属の酸化剤の濃度が0.01～3重量%であることを特徴とする研磨液。
2. 前記酸化剤の濃度が0.01～1.5重量%である請求の範囲第1項記載の研磨液。
3. 前記酸化金属溶解剤が、有機酸である請求の範囲第1項または第2項記載の研磨液。
4. 前記有機酸が、乳酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、安息香酸、キナルジン酸、酪酸、吉草酸から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第3項記載の研磨液。
5. 金属防食剤が、ベンゾトリアゾール以外のトリアゾール骨格を有する化合物、ピリミジン骨格を有する化合物、イミダゾール骨格を有する化合物、グアニジン骨格を有する化合物、チアゾール骨格を有する化合物、ピラゾール骨格を有する化合物及びベンゾトリアゾールから選ばれる1種あるいは2種類以上である請求の範囲第1項～第4項のいずれか記載の研磨液。
6. 金属の酸化剤が、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、硝酸第二鉄、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項～第5項のいずれか記載の研磨液。
7. 前記研磨液が、砥粒を含有する請求の範囲第1項～第6項のい

いずれか記載の研磨液。

8. 砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニアより選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第7項記載の研磨液。

5 9. 砥粒が、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナである請求の範囲第7項または第8項記載の研磨液。

10. 水溶性高分子化合物を含有する請求の範囲第1項～第9項のいずれか記載の研磨液。

10 11. 水溶性高分子化合物が、ポリアクリル酸およびその塩、ポリメタクリル酸およびその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第10項記載の研磨液。

12. 表面が凹部および凸部からなる層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜を表面に沿って被覆するバリア導体層と、前記凹部を充填してバリア導体層を被覆する導電性物質層とを有する基体の、導電性物質層を研磨して前記凸部のバリア導体層を露出させる第1の研磨工程と、少なくともバリア導体層および凹部の導電性物質層を請求の範囲第1項～第11項のいずれか記載の研磨液を供給しながら化学機械研磨  
15 して凸部の層間絶縁膜を露出させる第2の研磨工程とを含むことを特徴とする研磨方法。

13. バリア導体層が、前記層間絶縁膜へ前記導電性物質が拡散するのを防ぐバリア層であって、導電性物質が銅及び銅合金の少なくとも一方である請求の範囲第12項記載の研磨方法。

25 14. バリア導体層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、チタン、窒化チタン、チタン合金、タングステン、窒化タングステン、

タングステン合金のうちから選ばれる１種からなる単層または２種以上からなる積層である請求の範囲第１２項または第１３項記載の研磨方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06769

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-291684 A (Lucent Technologies Inc.), 19 October, 2001 (19.10.01) (Family: none)	1-14
A	JP 2001-176826 A (Lucent Technologies Inc.), 29 June, 2001 (29.06.01) (Family: none)	1-14
A	JP 2000-340532 A (Mitsubishi Materials Corp.), 08 December, 2000 (08.12.00) (Family: none)	1-14
A	JP 2000-158329 A (Hiroaki TANAKA), 13 June, 2000 (13.06.00) (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
31 July, 2003 (31.07.03)Date of mailing of the international search report  
12 August, 2003 (12.08.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06769

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-135467 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 21 May, 1999 (21.05.99) (Family: none)	1-14
A	WO 94/28194 A1 (RODEL, INC.), 08 December, 1994 (08.12.94) & US 5391258 A1 & US 5476606 A1 & EP 706582 A & JP 8-510437 A	1-14



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/304

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/304

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-1996  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-291684 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレーテッド) 2001. 10. 19 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2001-176826 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレーテッド) 2001. 06. 29 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2000-340532 A (三菱マテリアル株式会社) 2000. 12. 08 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 07. 03

国際調査報告の発送日

12.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

千葉 成就

3P

8207

電話番号 03-3581-1101 内線 3362

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 0 - 1 5 8 3 2 9 A (田中 弘明) 2 0 0 0 . 0 6 . 1 3 (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	J P 1 1 - 1 3 5 4 6 7 A (昭和電工株式会社) 1 9 9 9 . 5 . 2 1 (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	W O 9 4 / 2 8 1 9 4 A 1 (RODEL, INC) 1 9 9 4 . 1 2 . 0 8 & U S 5 3 9 1 2 5 8 A 1 & U S 5 4 7 6 6 0 6 A 1 & E P 7 0 6 5 8 2 A & J P 8 - 5 1 0 4 3 7 A	1 - 1 4